

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085207 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 233/54**,
C07F 7/08, 5/02, 9/09

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002253

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. März 2005 (03.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 010 662.2 4. März 2004 (04.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SZARVAS, Laszlo**
[HU/DE]; Karl-Dillinger-Str. 14, 67071 Ludwigshafen
(DE). **MAASE, Matthias** [DE/DE]; Am Klipfelstor 4,
67346 Speyer (DE). **MASSONNE, Klemens** [DE/DE];
Höhenweg 8, 67098 Bad Dürkheim (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER**
(GBR); Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF COMPOUNDS WITH QUATERNARY SP²-HYBRIDISED NITROGEN
ATOMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERBINDUNGEN MIT QUATERNÄREN SP²-HYBRIDISIER-
TEN STICKSTOFFATOMEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of an ionic compound, comprising at least one cation with a
quaternary sp²-hybridised nitrogen atom, whereby a compound with a double-bonded nitrogen atom is reacted with a dialkyl sulphate,
using both alkyl groups of the dialkyl sulphate and the ionic compound thus obtained with sulphate anions is optionally subjected to
an ion-exchange.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer ionischen Verbindung, umfassend wenigstens ein Kationen mit einem
quaternen sp²-hybridisierten Stickstoffatomen, bei dem man eine Verbindung, die ein doppelt gebundenes Stickstoffatom enthält,
mit einem Dialkylsulfat unter Einsatz beider Alkylgruppen des Dialkylsulfats umsetzt und die so erhaltene ionische Verbindung mit
Sulfatanionen gegebenenfalls einem Anionenaustausch unterzieht.

WO 2005/085207 A2

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit quaternären sp^2 -hybridisierten Stickstoffatomen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ionischen Verbindungen umfassend Kationen mit quaternären sp^2 -hybridisierten Stickstoffatomen, bei dem man Verbindungen, die ein doppelt gebundenes Stickstoffatom enthalten, mit einem Dialkylsulfat bei erhöhter Temperatur und unter Einsatz beider Alkylgruppen des Dialkylsulfats umsetzt und die so erhaltene ionische Verbindung mit Sulfatanionen gegebenenfalls einem Anionenaustausch unterzieht.

10

Salze, d. h. aus Kationen und Anionen aufgebaute heteropolare Verbindungen, zeichnen sich im Allgemeinen durch sehr hohe Schmelzpunkte aus, die in der Regel größer als 500 °C liegen. Klassische Schmelzen reiner Salze bzw. eutektischer Gemische besitzen zudem in der Regel eine hohe Viskosität. Ganz anders verhalten sich die so genannten ionischen Flüssigkeiten. Unter ionischen Flüssigkeiten versteht man Flüssigkeiten, die ausschließlich aus Ionen bestehen und die bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur (< 100 °C) flüssig sind. Derartige ionische Flüssigkeiten haben auf Grund ihrer speziellen Eigenschaften eine breite Verwendung gefunden. So dienen sie beispielsweise als Lösungsmittel für Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen und als Extraktionsmittel zur Stofftrennung. Als so genannte „Designer Solvents“ wird den ionischen Flüssigkeiten zukünftig ein großes Entwicklungspotential zugeschrieben, wobei davon ausgegangen wird, dass sich durch einen gezielten Austausch sowohl des kationischen als auch des anionischen Teils bis jetzt noch unbekannte, für den jeweiligen Zweck maßgeschneiderte Lösungsmittel darstellen lassen. Es besteht somit ein großer Bedarf an Verfahren, die sich zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten eignen.

15

20

25

30

35

J. S. Wilkes und M. J. Zaworotko beschreiben in J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, S. 965 – 967 ionische Flüssigkeiten auf Basis des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kations, die luft- und wasserstabil sind und sich daher für eine Vielzahl von Einsatzbereichen eignen. Ausgehend von der Iodidverbindung lassen sich weitere Anionen, z. B. das Sulfat in Form seines Monohydrats, durch Anionenaustausch mit den entsprechenden Silbersalzen herstellen.

40

45

Der Einsatz von ionischen Verbindungen mit Halogenidanionen als Vorstufe für ionische Flüssigkeiten mit davon verschiedenen Anionen ist problematisch. So müssen ionische Flüssigkeiten speziell für einen Einsatz als Lösungsmittel in der Übergangsmetallkatalyse spezielle Reinheitsanforderungen erfüllen. Für viele Übergangsmetallkatalysatoren wirken Spuren von Halogenidionen, insbesondere Chlorid, Bromid und Iodid, als Katalysatorgifte. Auf Grund ihrer nicht flüchtigen Natur lassen sich anorganische Flüssigkeiten nicht wie organische Lösungsmittel destillativ reinigen. Ein selektiver Austausch von Halogenidionen gegen andere Anionen bzw. eine selektive Entfernung von Restmengen enthaltener Halogenidionen aus ionischen Flüssigkeiten ist

2

zwar durch Einsatz von Anionenaustauschern möglich, durch die hohen entstehenden Kosten jedoch wirtschaftlich unattraktiv. Es ist daher eine bereits halogenidfreie Synthese der ionischen Flüssigkeiten anzustreben.

5 Die EP-A-1 182 196 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten, bei dem man die dem Kation zu Grunde liegenden Amine, Phosphine, Imidazole, Pyridine, Triazole oder Pyrazole mit einem Dialkylsulfat alkyliert, wobei Salze der entsprechenden Monoalkylsulfatanionen erhalten werden und man diese anschließend einem Anionenaustausch mit Metallsalzen unterzieht.

10

Die WO 00/32658 beschreibt ionische Flüssigkeiten und deren Einsatz zur Herstellung von Polyisolefinen mit hohem Molekulargewicht.

15

Die WO 03/074494 beschreibt halogenfreie ionische Flüssigkeiten auf Basis von Anionen der Formeln $[R'-O-SO_3]^-$ oder $[R'-SO_3]^-$, wobei R' eine Gruppe der allgemeinen Formel $R^5-[X(-CH_2-)_n]_m$ darstellt, in der n eine Zahl zwischen 1 und 12 ist, m eine Zahl zwischen 1 und 400 ist, X für Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe der allgemeinen Formeln $-O-Si(CH_3)_2-O-$, $-O-Si(CH_2CH_3)_2-O-$, $-O-Si(OCH_3)_2-O-$ oder

20

$-O-Si(O-CH_2CH_3)_2-O-$ steht und R^5 eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder alicyclische, unfunktionalisierte oder mit einer oder mehreren Gruppen Y funktionalisierte Alkylgruppe mit 1 bis 36 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei Y eine $-OH$, $-OR''$, $-COOH$, $-COOR''$, $-NH_2$, $-SO_4$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$ oder $-CH$ -Gruppe ist und dabei R'' eine verzweigte oder lineare Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen repräsentiert. Ihre Herstellung erfolgt ausgehend von Pyridin- SO_3 -

25

Komplexen und Ethern der Formel $R'-OH$.

30

Es ist bekannt, dass sich Amine mit Dialkylsulfaten alkylieren lassen, wobei in der Regel jedoch nur eine Alkylgruppe des Dialkylsulfats ausgenutzt wird, so dass die entsprechenden Monoalkylsulfatsalze resultieren. Die DE-OS-15 43 747 beschreibt ein Verfahren zur direkten Herstellung eines bisquaternären Ammoniumsalzes aus einem Dialkylsulfatester und einem Trialkylamin durch Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 400 °C und einem ausreichenden Druck, um die Verdampfung desamins zu verhindern. Da bei erhöhten Temperaturen eine Hydrolyse des Sulfatesters stattfindet, lehrt dieses Dokument die Umsetzung zweistufig durchzuführen, wobei zunächst bei einer niedrigen Temperatur im Bereich von etwa 0 bis 50 °C eine Alkylgruppe des Sulfatesters und dann in einem zweiten Schritt bei einer erhöhten Temperatur im Bereich von etwa 50 bis 400 °C die zweite Alkylgruppe zur Alkylierung eingesetzt wird.

35

40

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein einfaches und somit wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von ionischen Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die sich als oder zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten eignen. Insbesondere soll sich das Verfahren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten eignen, die im Wesentlichen frei von Halogeniden, speziell frei von Chlorid, Bromid und Iodid, sind.

45

3

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst wird, bei dem man eine Verbindung, die ein doppelt gebundenes (sp^2 -hybridisiertes) Stickstoffatom enthält, mit einem Dialkylsulfat bei erhöhten Temperaturen umsetzt, wobei eine ionische Verbindung erhalten wird, die als Anionkomponente ein Sulfatanion enthält, und gegebenenfalls anschließend das Sulfatanion gegen ein davon verschiedenes Anion austauscht.

Gegenstand der Erfindung ist daher Verfahren zur Herstellung einer ionischen Verbindung, die wenigstens ein Kation mit einem quaternären sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom umfasst, bei dem man

- a) eine Verbindung, die ein doppelt gebundenes Stickstoffatom enthält, mit einem Dialkylsulfat unter Einsatz beider Alkylgruppen des Dialkylsulfats umsetzt, wobei eine ionische Verbindung mit Sulfatanionen erhalten wird, und
- b) die in Schritt a) erhaltene ionische Verbindung gegebenenfalls einem Anionenaustausch unterzieht.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Verbindungen, die wenigstens ein doppelt gebundenes Stickstoffatom aufweisen, sich mit Dialkylsulfaten unter Einsatz beider Alkylgruppen quaternisieren lassen. Vorteilhafterweise werden somit ionische Verbindungen erhalten, die als Anionenkomponente zweifach negativ geladene Sulfatanionen anstelle von einfach negativ geladenen Alkylsulfatanionen aufweisen. Somit können zum einen die Alkylgruppenäquivalente des Dialkylsulfats effektiv ausgenutzt werden, zum anderen sind die erhaltenen Sulfatverbindungen gute Zwischenprodukte für die Herstellung halogenidfreier ionischer Flüssigkeiten. Vorteilhafterweise wird die im Stand der Technik als Nachteil der zweifachen Alkylierung mit Dialkylsulfaten beschriebene Hydrolyse beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht beobachtet. Dass sich Verbindungen, die wenigstens ein doppelt gebundenes Stickstoffatom aufweisen, zur erfindungsgemäßen Alkylierung unter Einsatz beider Alkylgruppen eines Dialkylsulfats eignen, ist insoweit überraschend, als in diesen Verbindungen das Stickstoffatom sp^2 -hybridisiert ist und diese Verbindungen schwächere Basen sind als Amine, in denen das Stickstoffatom sp^3 -hybridisiert vorliegt.

Unter Verbindungen mit wenigstens einem doppelt gebundenen Stickstoffatom werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Resonanz-stabilisierte Verbindungen, z. B. aromatische Verbindungen, verstanden, in denen nur einzelne Resonanzstrukturen (Mesomerengrenzstrukturen) eine Doppelbindung zum Stickstoffatom aufweisen.

Für den Zweck der Erläuterung der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck „Alkyl“ geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_1 - C_{20} -Alkyl, bevorzugterweise C_1 - C_{10} -Alkyl-, besonders bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl- und ganz besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl,

1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylheptyl, Nonyl, Decyl.

Der Ausdruck „Alkyl“ umfasst auch substituierte Alkylgruppen, welche im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten aufweisen. Diese sind beispielsweise ausgewählt unter Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, Amino, Alkoxy-carbonyl, Acyl, Nitro, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Carboxylat und Sulfonat.

Der Ausdruck „Alkylen“ im Sinne der vorliegenden Erfindung steht für geradkettige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit vorzugsweise 1 bis 5 Kohlenstoffatomen.

Der Ausdruck „Cycloalkyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C₅-C₈-Cycloalkylgruppen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl. Diese können im Falle einer Substitution, im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 Substituenten tragen. Diese Substituenten sind beispielsweise ausgewählt unter Alkyl und den zuvor für substituierte Alkylgruppen genannten Substituenten.

Der Ausdruck „Heterocycloalkyl“ im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 4 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1, 2, 3 oder 4 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ersetzt sind und die gegebenenfalls substituiert sein können. Im Falle einer Substitution können diese heterocycloaliphatischen Gruppen z. B. 1, 2 oder 3 Substituenten tragen. Diese Substituenten sind beispielsweise ausgewählt unter Alkyl und den zuvor für substituierte Alkylgruppen genannten Substituenten. Beispielhaft für solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl, Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuranyl, Tetrahydropyranyl, Dioxanyl genannt.

Der Ausdruck „Aryl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Arylgruppen, und steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Naphthacenyl, besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl. Diese Arylgruppen können im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten tragen. Diese Substituenten sind beispielsweise ausgewählt unter Alkyl und den zuvor für substituierte Alkylgruppen genannten Substituenten.

Der Ausdruck „Hetaryl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder substituierte, heterocycloaromatische Gruppen, vorzugsweise die Gruppen

5

Pyridyl, Chinoliny, Acridiny, Pyridaziny, Pyrimidiny, Pyraziny, Pyrroly, Imidazoly, Pyrazoly, Indoly, Puriny, Indazoly, Benzotriazoly, 1,2,3-Triazoly, 1,3,4-Triazoly und Carbazoly. Diese heterocycloaromatischen Gruppen können im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3 Substituenten. Diese Substituenten sind beispielsweise ausgewählt unter Alkyl und den zuvor für substituierte Alkylgruppen genannten Substituenten.

Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallocarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäureester- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C₁-C₄-Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

Die obigen Erläuterungen zu den Ausdrücken „Alkyl“, „Cycloalkyl“, „Aryl“, „Heterocycloalkyl“ und „Hetaryl“ gelten entsprechend für die Ausdrücke „Alkoxy“, „Cycloalkoxy“, „Aryloxy“, „Heterocycloalkoxy“ und „Hetarylloxy“.

Der Ausdruck „Acy“ steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für Alkanoyl- oder Aroylgruppen mit im Allgemeinen 2 bis 11, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise für die Acetyl-, Propanoyl-, Butanoyl-, Pentanoyl-, Hexanoyl-, Heptanoyl-, 2-Ethylhexanoyl-, 2-Propylheptanoyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Gruppe.

Die Gruppen NE¹E² stehen vorzugsweise für N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diisopropylamino, N,N-Di-n-butylamino, N,N-Di-t.-butylamino, N,N-Dicyclohexylamino oder N,N-Diphenylamino.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

M⁺ steht für ein Kationäquivalent, d. h. für ein einwertiges Kation oder den einer positiven Einfachladung entsprechenden Anteil eines mehrwertigen Kations. Das Kation M⁺ dient lediglich als Gegenion zur Neutralisation negativ geladener Substituentengruppen, wie der COO⁻ oder der Sulfonatgruppe und kann im Prinzip beliebig gewählt werden. Vorzugsweise werden deshalb Alkalimetall-, insbesondere Na⁺, K⁺, Li⁺-Ionen oder Onium-Ionen, wie Ammonium-, Mono-, Di-, Tri-, Tetraalkylammonium-, Phosphonium-, Tetraalkylphosphonium- oder Tetraarylphosphonium-Ionen verwendet.

Entsprechendes gilt für das Anionäquivalent A⁻, das lediglich als Gegenion positiv geladener Substituentengruppen, wie den Ammoniumgruppen, dient und beliebig gewählt werden kann unter einwertigen Anionen und den einer negativen Einfachladung entsprechenden Anteilen eines mehrwertigen Anions, wobei im Allgemeinen von Halogenid-Ionen verschiedene Anionen bevorzugt sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich ganz allgemein zur Herstellung von ionischen Verbindungen der Formel I



worin

5

B^{m+} für ein m-wertiges Kation mit wenigstens einem quaternären sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom steht,

X^{n-} für ein n-wertiges Anion steht,

10

b und x für ganze Zahlen ≥ 1 stehen, mit der Massgabe, das $(b \text{ mal } m) = (x \text{ mal } n)$ ist.

Dazu zählen Verbindungen der Formeln $\text{B}^+ \text{X}^-$, $\text{B}^{m+} \text{X}^{m-}$, $n\text{B}^+ \text{X}^{n-}$ und $\text{B}^{m+} m\text{X}^-$, worin m und n für ganze Zahlen > 1 stehen.

15

Vorzugsweise handelt es sich bei der Anionkomponente X^{n-} um ein von Cl^- , Br^- , I^- und Monoalkylsulfaten verschiedenes Anion. Vorzugsweise sind die Anionen X^{n-} ausgewählt unter Sulfat (SO_4^{2-}), Hydrogensulfat (HSO_4^-), Nitrit (NO_2^-), Nitrat (NO_3^-), Cyanid (CN^-), Cyanat (OCN^-), Isocyanat (NCO^-), Thiocyanat (SCN^-), Isothiocyanat (NCS^-), Phosphat (PO_4^{3-}), Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-}), Dihydrogenphosphat (H_2PO_4^-), primärem Phosphit (H_2PO_3^-), sekundärem Phosphit (HPO_3^{2-}), Orthoborat (BO_3^{3-}), Metaborat ($(\text{BO}_2)_3^{3-}$), Tetrafluoroborat ($[\text{BF}_4]^-$), Tetrachloroborat ($[\text{BCl}_4]^-$), Tetraphenylborat ($[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$), Hexafluorophosphat ($[\text{PF}_6]^-$), Hexafluoroantimonat ($[\text{SbF}_6]^-$), Hexafluoroarsenat ($[\text{AsF}_6]^-$), Tetrachloroaluminat ($[\text{AlCl}_4]^-$), Tetrachlorbromoaluminat ($[\text{AlBr}_4]^-$), Trichlorozinkat ($[\text{ZnCl}_3]^-$), Dichlorocupraten(I) und (II), Carbonat (CO_3^{2-}), Hydrogencarbonat (HCO_3^-), Fluorid (F^-), Triorganylsilanolat $\text{R}'_3\text{SiO}^-$, Fluorosulfonat ($\text{CF}_3\text{-SO}_3^-$), Sulfonat ($\text{R}'\text{-SO}_3^-$) und $[(\text{R}'\text{-SO}_2)_2\text{N}]^-$, worin R' für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht. Bevorzugt ist R' ein linearer oder verzweigter 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer oder alicyclischer Alkyl- oder ein $\text{C}_5\text{-C}_{18}\text{-Aryl-}$, $\text{C}_5\text{C}_{18}\text{-Aryl-C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl-}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl-C}_5\text{-C}_{18}\text{-aryl-Rest}$, der durch Halogenatome substituiert sein kann.

20

25

30

Besonders bevorzugt ist X^{n-} ausgewählt unter SO_4^{2-} und Anionen organischer Monocarbonsäuren, vorzugsweise Acetat.

35

Bei dem Kation kann es sich um eine acyclische oder cyclische Verbindung handeln. Vorzugsweise leitet sich das Kation mit wenigstens einem quaternären sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom ab von Iminen, Diazenen (Azo-Verbindungen), Amidinen, Amidoximen, Amidrazonen, Oximen, Sulfimiden, Guanidinen, Phosphiniminen, Stickstoff-haltigen aromatischen Heterocyclen, etc.

40

Bevorzugt leitet sich das Kation von einer aliphatischen Guanidin-Verbindung ab.

Desweiteren bevorzugt leitet sich das Kation von einer heterocycloaliphatischen Verbindung ab, die vorzugsweise ausgewählt ist unter 4,5-Dihydropyrazolen, 4,5-

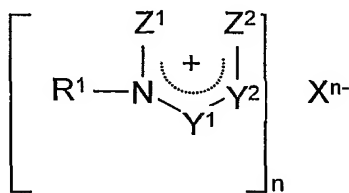
45

Dihydrooxazolen, 4,5-Dihydrothiazolen und 2-Imidazolin.

Desweiteren bevorzugt leitet sich das Kation von einer heterocycloaromatischen Verbindung ab, die vorzugsweise ausgewählt ist unter Pyrrolen, Imidazolen, Pyrazolen, Indolen, Carbazolen, Benzimidazolen, Indazolen, Purinen, 1,2,3-Triazolen, 1,2,4-Triazolen, Benzotriazolen, Oxazolen, Isoxazolen, Thiazolen, Isothiazolen, Pyridinen, Pyridazinen, Pyrimidinen, Pyrazinen, Chinolinen, Isochinolinen, Phenanthridinen, Cinnolinen, Chinazolinen, Phthalazinen, Chinoxalinen, 1,8-Naphthyridinen, Pteridinen, Phenazinen, Acridinen, 1,3,5-Triazinen, 1,2,4-Triazinen, Benzotriazinen und Tetrazi-

Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, dass Verbindungen, die wenigstens ein doppelt gebundenes Stickstoffatom aufweisen und die zusätzlich befähigt sind, eine positive Ladung an diesem Stickstoffatom zu delokalisieren, sich besonders vorteilhaft mit Dialkylsulfaten unter Einsatz beider Alkylgruppen quaternisieren lassen.

Bevorzugt ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel II



(II)

worin

R^1 für C_1 - bis C_{10} -Alkyl steht,

Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Heteroatomen und heteroatomhaltigen Gruppe, die jeweils ein freies Elektronenpaar aufweisen, sowie Gruppen CR^2 , worin das Kohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert ist und R^2 für Wasserstoff oder einen Organylrest steht,

Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander für einfach oder doppelt gebundene Organylreste stehen, wobei Z^1 und Z^2 auch gemeinsam für eine verbrückende Gruppe mit 2 bis 5 Atomen zwischen den flankierenden Bindungen stehen können,

X^{n-} für ein Anion steht, das vorzugsweise von Cl^- , Br^- , I^- und Monoalkylsulfat verschieden ist, und

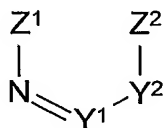
n für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht,

wobei die Gruppe $\text{NR}^1\text{-Y}^1\text{-Y}^2$ und gegebenenfalls zusätzlich Z^1 und/oder Z^2 Teil eines delokalisierten π -Elektronensystems sind,

bei dem man

5

- a) eine Verbindung der allgemeinen Formel II.1



10

(II.1)

worin Y^1 , Y^2 , Z^1 und Z^2 die angegebenen Bedeutungen besitzen, mit einem Dialkylsulfat $(\text{R}^1)_2\text{SO}_4$, worin R^1 für C_1 - bis C_{10} -Alkyl steht, bei erhöhter Temperatur und unter Einsatz beider Alkylgruppen des Dialkylsulfats zu einer Verbindung der Formel II umsetzt, worin X^{n-} für ein Sulfatanion steht, und

15

- b) gegebenenfalls das Sulfatanion gegen ein davon verschiedenes Anion austauscht.

20

Die Kationen der Verbindungen der allgemeinen Formel II sind zu einer Delokalisierung der positiven Ladung vom alkylierten Stickstoffatom über wenigstens einen Teil des restlichen Moleküls befähigt.

25

Bevorzugt steht in den Verbindungen der Formeln II und II.1 der Rest R^1 für C_1 - C_4 -Alkyl und insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die Werte für y stehen für eine ganze Zahl von 1 bis 240, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 3 bis 120.

30

Vorzugsweise sind in den Verbindungen der Formeln II und II.1 die Gruppen Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander ausgewählt unter O, S, CR^2 , NR^3 oder PR^4 worin R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^a , COO^-M^+ , SO_3R^a , SO_3^-M^+ , Sulfonamid, NE^1E^2 , $(\text{NE}^1\text{E}^2\text{E}^3)^+\text{A}^-$, OR^a , SR^a , $(\text{CHR}^b\text{CH}_2\text{O})_y\text{R}^a$, $(\text{CH}_2\text{O})_y\text{R}^a$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NE}^1)_y\text{R}^a$, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Halogen, Nitro, Acyl oder Cyano stehen, worin

35

R^a jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heterocycloalkyl oder Hetaryl bedeuten,

40

E^1 , E^2 , E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl bedeuten,

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

5 A^- für ein Anionäquivalent steht und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 250 steht.

10 In einer bevorzugten Ausführung steht eine der Gruppen Y^1 oder Y^2 für eine Gruppe der Formel CR^2 und die andere ist ausgewählt unter O, S, CR^2 , NR^3 oder PR^4 . Besonders bevorzugt steht dann eine der Gruppen Y^1 oder Y^2 für eine Gruppe der Formel CR^2 und die andere ist ausgewählt unter O, S, oder NR^3 . Speziell steht die Gruppe Y^1 für eine Gruppe der Formel CR^2 .

15

Bevorzugt steht R^2 für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt steht R^2 für eine Gruppe der Formel OR^c , SR^c oder NR^cR^d , worin R^c und R^d jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl bedeuten. Solche Gruppen R^2 ermöglichen die positive Ladung des Kations der Verbindungen I zusätzlich durch Delokalisierung zu stabilisieren.

20

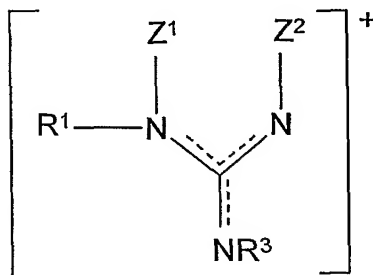
Bevorzugt sind R^3 und R^4 ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl und tert.-Butyl, Cycloalkyl, vorzugsweise C_5 - C_7 -Cycloalkyl, wie Cyclopentyl und Cyclohexyl und Aryl, insbesondere Phenyl.

25

Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform sind Z^1 und Z^2 nicht miteinander verbrückt. Dann sind Z^1 und Z^2 vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl, wie eingangs definiert.

30

Wenn Z^1 und Z^2 nicht miteinander verbrückt sind, handelt es sich bei den Kationen der Verbindungen der Formel II vorzugsweise um ein Guanidiniumion der Formel



35

worin R^1 , R^3 , Z^1 und Z^2 die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

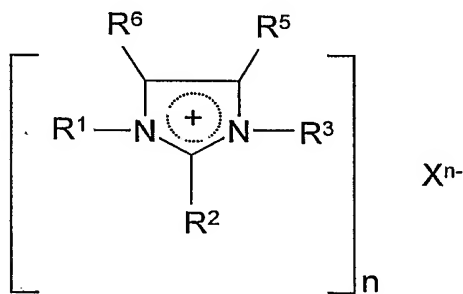
10

In einer bevorzugten Ausführungsform sind Z^1 und Z^2 miteinander verbrückt. Dann stehen Z^1 und Z^2 gemeinsam mit der Gruppe $NR^1-Y^1-Y^2$, an die sie gebunden sind, vorzugsweise für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus, der gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unsubstituiert sind oder unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können. Die Substituenten der anellierten Gruppen sind vorzugsweise ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Amino, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Halogen, Nitro, Cyano, Sulfonat und Carboxylat.

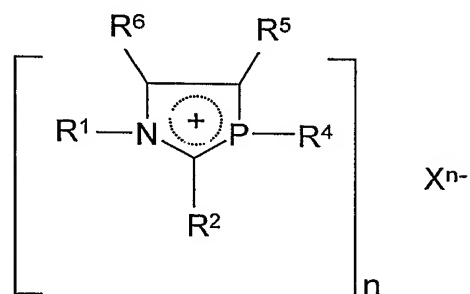
Vorzugsweise stehen Z^1 und Z^2 gemeinsam für eine verbrückende Gruppe mit zwei bis drei Atomen zwischen den flankierenden Bindungen, die ausgewählt sind unter gegebenenfalls substituierten Heteroatomen und sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, wobei die verbrückende Gruppe gemeinsam mit der Gruppe $NR^1-Y^1-Y^2$ ein delocalisiertes π -Elektronensystem bildet.

Bevorzugt leitet sich das Kation der Verbindungen der Formel I von einer heterocycloaromatischen Gruppe ab, die vorzugsweise ausgewählt ist unter Pyrrol-, Imidazol-, Pyrazol-, 1,2,3-Triazol-, 1,2,4-Triazol-, Indol-, Oxazol-, Thiazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, 1,3,5-Triazin- und 1,2,4-Triazin-Gruppen.

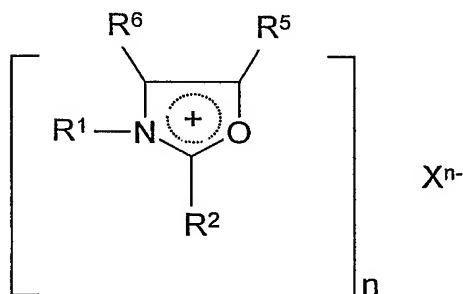
Besonders bevorzugt ist die Verbindung der Formel II ausgewählt unter Verbindungen der Formel II.a bis II.e



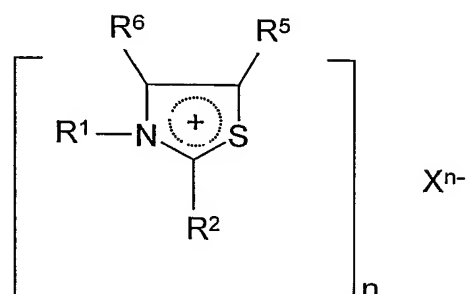
(II.a)



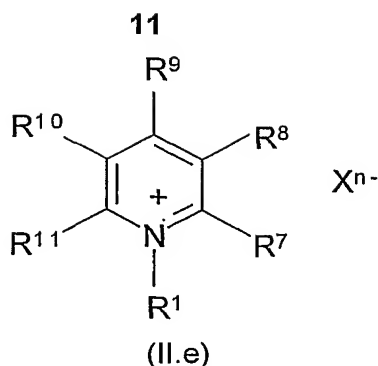
(II.b)



(II.c)



(II.d)



worin

5

X^{n-} für ein Anion steht, das vorzugsweise von Cl^- , Br^- , I^- und Monoalkylsulfat verschieden ist, und,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht,

10

R^1 für C_1 - bis C_{10} -Alkyl steht, und

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^a$, COO^-M^+ , SO_3R^a , $SO_3^-M^+$, Sulfonamid, NE^1E^2 , $(NE^1E^2E^3)^+A^-$, OR^a , SR^a , $(CHR^bCH_2O)_yR^a$, $(CH_2O)_yR^a$, $(CH_2CH_2NE^1)_yR^a$, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Halogen, Nitro, Acyl oder Cyano stehen, wobei

15

R^a jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl bedeuten,

20

E^1 , E^2 , E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl bedeuten,

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

25

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

A^- für ein Anionäquivalent steht und

30

y für eine ganze Zahl von 1 bis 250 steht.

Bevorzugt stehen bei den Verbindungen der Formeln II.a bis II.d die Reste R^2 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl, insbesondere C_1 - C_6 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl und tert.-Butyl.

35

Bevorzugt stehen bei den Verbindungen der Formel II.e die Reste R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl, insbesondere C_1 - C_6 -Alkyl, wie

12

Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl und tert.-Butyl. Bevorzugt steht einer der Reste R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} für Alkyl, speziell für Methyl, und die übrigen stehen für Wasserstoff.

- 5 Zur erfindungsgemäßen Herstellung von ionischen Verbindungen, die wenigstens ein Kation mit einem quaternären sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom umfassen, wird in einem ersten Reaktionsschritt a) eine Verbindung, die ein doppelt gebundenes Stickstoffatom enthält, mit einem Dialkylsulfat unter Einsatz beider Alkylgruppen des Dialkylsulfats umgesetzt, wobei eine ionische Verbindung mit Sulfatanionen erhalten wird,
10 und gegebenenfalls anschliessend in einem Schritt b) die in Schritt a) erhaltene ionische Verbindung einem Anionenaustausch unterzogen.

- Erfindungsgemäß erfolgt die Umsetzung in Schritt a) bei einer erhöhten Temperatur, d.h. bei einer Temperatur, die oberhalb der Umgebungstemperatur liegt. Vorzugsweise
15 beträgt die Temperatur in Schritt a) wenigstens 60 °C, besonders bevorzugt wenigstens 80 °C. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung in Schritt a) bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 220 °C, besonders bevorzugt von 120 bis 200 °C.

- Die Umsetzung in Schritt a) kann unter Umgebungsdruck sowie unter vermindertem und erhöhtem Druck erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Reaktion unter dem Eigendruck der Reaktionsmischung bei den Reaktionsbedingungen. Beim Einsatz flüchtiger Amine, beträgt der Druck bei der Umsetzung in Schritt a) im Allgemeinen mindestens 1,5 bar, insbesondere mindestens 2 bar. Gewünschtenfalls kann der Druck bei der Umsetzung in Schritt a) bis 300 bar betragen. Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie,
20 Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und/oder einer Innenauskleidung versehen sein kann.

- 30 Das Molmengenverhältnis von von der zu alkylierenden Verbindung, die ein doppelt gebundenes Stickstoffatom enthält, zu dem Dialkylsulfat beträgt vorzugsweise wenigstens 2:1. Besonders bevorzugt liegt das Molmengenverhältnis von der zu alkylierenden Verbindung zu dem Dialkylsulfat in einem Bereich von 1,8:1 bis 10:1, insbesondere 2,05:1 bis 5:1, speziell 2,1:1 bis 3:1.

- 35 Die Umsetzung der zu alkylierenden Verbindung mit dem Dialkylsulfat kann in Substanz oder in Gegenwart eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittels erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Wasser, wassermischbare Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole, wie Methanol und Ethanol, und Mischungen davon.
40 Bevorzugt wird als Lösungsmittel Wasser oder ein Lösungsmittelgemisch eingesetzt, das mindestens 30 Vol-%, bevorzugt mindestens 50 Vol-%, insbesondere mindestens 80 Vol-% Wasser umfasst.

- Bei den in Schritt a) eingesetzten Dialkylsulfaten handelt es sich vorzugsweise um Di-
45 C_1 - C_{10} -alkylsulfate und insbesondere um Di- C_1 - C_6 -alkylsulfate, wie Dimethyl-, Diethyl-,

Di-n-propyl-, Diisopropyl-, Di-n-butyl-, Diisobutyl-, Di-tert.-butyl-, Di-n-pentyl-, Diisopentyl-, Dineopentyl- und Di-n-hexylsulfat. Besonders bevorzugt werden Dimethylsulfat und Diethylsulfat eingesetzt.

5 Gewünschtenfalls kann die Umsetzung in Schritt a) in Gegenwart wenigstens eines Inertgases erfolgen. Geeignete Inertgase sind beispielsweise Stickstoff, Helium und Argon.

Die Umsetzung in Schritt a) kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

10

Aus dem in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisch kann das Sulfatsalz nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren isoliert werden. Wurde zur Umsetzung in Schritt a) ein Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses durch Verdampfen, vorzugsweise unter verringertem Druck, entfernt werden. Da die erhaltenen ionischen Verbindungen nicht flüchtig sind, ist der eingesetzte Druckbereich in der Regel nicht kritisch. Sofern eine möglichst vollständige Entfernung des Lösungsmittels gewünscht ist, kann beispielsweise ein Feinvakuum von 10^1 bis 10^{-1} Pa oder ein Hochvakuum von 10^{-1} bis 10^{-5} Pa eingesetzt werden. Zur Druckerzeugung können übliche Vakuumpumpen, wie Flüssigkeitsstrahlvakuumpumpen, Dreh- und Sperrschiebervakuumpumpen, Membranvakuumpumpen, Diffusionspumpen etc. eingesetzt werden. Das Entfernen des Lösungsmittels kann zudem bei einer erhöhten Temperatur von bis zu 150 °C, bevorzugt bis zu 100 °C erfolgen.

15

20

25

Sofern sich an die Alkylierungsreaktion in Schritt a) eine Anionenaustauschreaktion in Schritt b) anschließt, kann das in Schritt a) erhaltene Sulfatsalz nach den zuvor beschriebenen Verfahren isoliert werden. Dies gilt speziell, wenn die Umsetzung in Schritt b) in einem anderen Lösungsmittel erfolgen soll als die Alkylierung in Schritt a). In einer weiteren Ausführung wird zur Umsetzung in Schritt b) das in Schritt a) erhaltene Reaktionsgemisch ohne vorherige Isolierung eingesetzt.

30

Der Austausch des Sulfatanions in Schritt b) kann durch Umprotonierung mit H_2SO_4 , Umsetzung mit einem Metallsalz, Ionenaustauschchromatographie oder eine Kombination dieser Maßnahmen erfolgen.

35

In einer ersten Ausführungsform wird die in Schritt a) des erfindungsgemässen Verfahrens erhaltene ionische Verbindung auf Basis von Sulfatanionen mit Schwefelsäure unter Protonenübertragung umgesetzt, wobei die entsprechenden Hydrogensulfate erhalten werden ($X^{n-} = \text{HSO}_4^-$). Vorzugsweise erfolgt die Umprotonierung mit 100%iger H_2SO_4 . Das Molmengenverhältnis von H_2SO_4 zu SO_4^{2-} beträgt vorzugsweise $\geq 1 : 1$ und liegt beispielsweise in einem Bereich von 1:1 bis 2:1. Die dabei resultierenden ionischen Verbindungen auf Basis von Hydrogensulfatanionen eignen sich in der Regel sowohl als ionische Flüssigkeiten, wie auch als Zwischenprodukte für einen weiteren Anionenaustausch.

40

In einer weiteren Ausführungsform erfolgt der Anionenaustausch in Schritt b) durch die Umsetzung mit einem Metallsalz. Vorzugsweise erfolgt diese Umsetzung in einem Lösungsmittel, aus dem ein aus dem Metall des Metallsalzes und dem Sulfatanion gebildetes Metallsulfat auskristallisiert. Für diese Variante des Anionenaustauschs können
 5 auch die zuvor beschriebenen Hydrogensulfate eingesetzt werden. Bei dem Kation des Metallsalzes handelt es sich vorzugsweise um Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Blei- oder Silberionen. Das Anion des Metallsalzes ist ausgewählt unter den zuvor genannten Anionen X^{n-} , wobei es sich insbesondere um ein von Cl^- , Br^- , I^- und Monoalkylsulfat
 10 verschiedenes Anion handelt. In einer geeigneten Vorgehensweise wird eine Lösung des Metallsalzes mit einer Lösung der ionischen Verbindung in Kontakt gebracht. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Wasser, wassermischbare Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole, wie Methanol und Ethanol, und Mischungen davon. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise in einem Bereich von -10 bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, insbesondere 0 bis $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

15 In einer weiteren Ausführungsform erfolgt der Anionenaustausch in Schritt b) durch Ionenaustauschchromatographie. Dazu eignen sich prinzipiell die dem Fachmann bekannten basischen Ionenaustauscher, die wenigstens eine an eine Festphase immobilisierte Base aufweisen. Die Festphase dieser basischen Ionenaustauscher umfasst
 20 beispielsweise eine Polymermatrix. Dazu zählen z. B. Polystyrolmatrices, die neben Styrol wenigstens ein vernetzendes Monomer, z. B. Divinylbenzol, sowie gegebenenfalls weitere Comonomere einpolymerisiert enthalten. Geeignet sind weiterhin Polyacrylmatrices, die durch Polymerisation wenigstens eines (Meth)acrylats, wenigstens
 25 eines vernetzenden Monomers sowie gegebenenfalls weiterer Comonomere erhalten werden. Geeignete Polymermatrices sind auch Phenol-Formaldehyd-Harze und Polyalkylamin-Harze, die beispielsweise durch Kondensation von Polyaminen mit Epichlorhydrin erhalten werden.

30 Die an die Festphase direkt oder über eine Spacergruppe gebundenen so genannten Ankergruppen (deren locker gebundene Gegenionen gegen gleichsinnig geladene Ionen ausgetauscht werden können) sind vorzugsweise ausgewählt unter stickstoffhaltigen Gruppen, vorzugsweise tertiären und quartären Aminogruppen.

Geeignete funktionelle Gruppen sind z. B. (geordnet nach abnehmender Basizität):

| | | |
|----|--|------------------------|
| 35 | $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{OH}^-$ | z. B. Duolite A 101 |
| | $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \text{OH}^-$ | z. B. Duolite A 102 |
| | $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | z. B. Amberlite IRA 67 |
| | $-\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ | |
| 40 | $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ | z. B. Duolite A 365 |

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl stark als auch schwach basische Ionenaustauscher. Unter den schwach basischen Ionenaustauschern sind solche, die tertiäre Aminogruppen aufweisen bevorzugt. Stark basische Ionenaustauscher weisen in der Regel quaternäre Ammoniumgruppen als Ankergruppen auf. Für das erfin-
 45

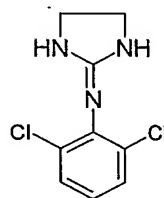
5 dungsgemäße Verfahren geeignete kommerziell erhältliche Ionenaustauscher sind z. B. Amberlyst® A21 (Dimethylamino-funktionalisiert, schwach basisch) und Amberlyst® A27 (quaternäre Ammoniumgruppen, stark basisch). Zum Ionenaustausch werden die Ionenaustauscher zunächst mit den gewünschten Anionen X^{n-} beladen und anschlies-

send mit den ionische Verbindungen auf Basis von Sulfatanionen (bzw. Hydrogen-sulfatanionen) in Kontakt gebracht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht erstmals die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel $b B^{m+} \times X^{n-}$ (I), wie zuvor definiert, die frei von Cl^- , Br^- , I^- und gleichzeitig frei von Monoalkylsulfatanionen sind. Vorzugsweise erfolgt zur Herstellung von Verbindungen der Formel I mit äußerst geringem Restgehalt an Halogenidionen die Umsetzung in den Schritten a) und b) unter Ausschluss von Halogenidionen und von Materialien, die diese freisetzen. So können zur Umsetzung Reagenzien, Lösungsmittel, Inertgase etc. eingesetzt werden, die im Wesentlichen frei von Halogenidionen sind. Derartige Komponenten sind kommerziell erhältlich oder können durch übliche, dem Fachmann bekannte Reinigungsverfahren hergestellt werden. Dazu zählen z. B. Adsorptions-, Filtrations- und Ionenaustauschverfahren. Gewünschtenfalls können auch die in den Schritten a) und b) eingesetzten Vorrichtungen vor ihrem Einsatz von Halogenidionen befreit werden, z. B. durch Spülen mit halogenidfreien Lösungsmitteln. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Verbindungen der allgemeinen Formel I erhalten werden, worin X^{n-} für SO_4^{2-} steht und die einen Gesamtgehalt an Halogenidionen von höchstens 100 ppm, bevorzugt von höchstens 10 ppm und insbesondere von höchstens 1 ppm aufweisen. Des Weiteren können solche Verbindungen erhalten werden, die einen Gesamtgehalt an Monoalkylsulfatanionen von

höchstens 100 ppm, bevorzugt von höchstens 10 ppm und insbesondere von höchstens 1 ppm aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der zuvor genannten halogenidfreien und monoalkylsulfatfreien Salzes als Zwischenprodukte zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten sowie als und zur Herstellung von Komponenten für pharmazeutische Zubereitungen. Dazu zählen beispielsweise die Salze des Clonidins :



35 Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

40 Beispiel 1:
Herstellung von 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumsulfat durch Umsetzung in Wasser

In einem 250 ml Kolben mit Tropftrichter und Magnetrührer wurden 100 ml destilliertes Wasser und 12,6 g (0,1 mol) Dimethylsulfat vorgelegt und unter Rühren 27,3 g (0,22 mol) Butylimidazol zugetropft, wobei die Innentemperatur durch Eiskühlung auf 23 bis 25 °C gehalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde anschließend in einen 300 ml Rührautoklaven überführt und dieser unter Rühren 6 h auf 180 °C erhitzt. Dabei stieg der Innendruck auf 8,1 bar an. Nach dem Abkühlen und Entspannen wurde der Rohaustrag am Rotationsverdampfer eingedampft und der erhaltene Rückstand am Ölpumpenvakuum bei 60 °C getrocknet, wobei eine ölige Substanz erhalten wurde. Diese wurde mit 450 ml Aceton bei Raumtemperatur 3 h gerührt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre das Aceton abgesaugt, der resultierende Feststoff nochmals mit 100 ml Aceton gewaschen und anschließend getrocknet. Es wurden 34,05 g (92,3 % der Theorie) Produkt erhalten.

Beispiel 2:

Herstellung von 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumsulfat in Methanol

In einem 250 ml Kolben mit Tropftrichter und Magnetrührer wurde ein Gemisch aus 95 g Methanol und 5 g Wasser und 12,6 g (0,1 mol) Dimethylsulfat vorgelegt und unter Rühren 27,3 g (0,22 mol) Butylimidazol zugetropft, wobei die Innentemperatur durch Eiskühlung auf 23 bis 25 °C gehalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde anschließend in einen 300 ml Rührautoklaven überführt und dieser unter Rühren 6 h auf 180 °C erhitzt. Dabei stieg der Innendruck auf 8,1 bar an. Nach dem Abkühlen und Entspannen wurde der Rohaustrag am Rotationsverdampfer eingedampft und der erhaltene Rückstand am Ölpumpenvakuum bei 60 °C getrocknet, wobei eine ölige Substanz erhalten wurde. Diese wurde mit 450 ml Aceton bei Raumtemperatur 3 h gerührt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre das Aceton abgesaugt, der resultierende Feststoff nochmals mit 100 ml Aceton gewaschen und anschließend getrocknet. Es wurden 33,7 g (90 % der Theorie) Produkt erhalten.

Beispiel 3:

Herstellung von 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumsulfat in Wasser

In einem 250 ml Rührkolben mit Tropftrichter und Magnetrührer wurden 15,4 g (0,1 mol) Diethylsulfat vorgelegt und 18,04 g (0,22 mol) Methylimidazol über 15 min. zugetropft, wobei die Innentemperatur durch Eiskühlung bei 23 bis 25 °C gehalten wurde. Anschließend wurden 100 ml destilliertes Wasser ebenfalls unter Eiskühlung innerhalb von 10 min. zugetropft und der Reaktionsansatz bei 25 °C 3 Stunden nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in einen 300 ml Rührautoklaven überführt und dieser unter Rühren 6 h auf 180 °C erhitzt, wobei der Innendruck auf 9,2 bar anstieg. Nach dem Abkühlen und Entspannen wird der Rohaustrag am Rotationsverdampfer eingedampft und der erhaltene Rückstand am Ölpumpenvakuum bei 60 °C getrocknet. Dabei wird eine ölige Substanz erhalten, die mit 450 ml Aceton bei Raum-

temperatur 3 h gerührt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen wird. Anschließend wird das Aceton unter Stickstoffatmosphäre abgesaugt und das resultierende Produkt gewaschen und getrocknet. Es wurden 30,65 g Produkt erhalten.

5

Beispiel 4:

Herstellung von 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumacetat

10 In einem 1 l Rührkolben, der mit einem Tropftrichter ausgestattet war, wurden 31,5 g (0,1 mol) Bariumhydroxid (Octahydrat), 12 g (0,2 mol) Essigsäure und 174 g Wasser vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Über den Tropftrichter wurde innerhalb von 30 min. eine Lösung von 37,7 g (0,1 mol) des in Beispiel 1 erhaltenen 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumsulfats in 339,3 g Wasser zugetropft. Sofort nach Beginn der Zugabe bilde-

15 te sich ein schneeweißer feinpulvriger Niederschlag von Bariumsulfat. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 1,5 h bei 40 °C nachgerührt, abgekühlt und der Niederschlag über eine D4-Filternutsche abgesaugt. Die resultierende Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingedampft und der erhaltene Rückstand bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt 35,2 g (81 % der Theorie) Produkt.

20

Beispiel 5:

Herstellung von 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtetraphenylborat

25 In einem 100 ml Rührkolben, der mit einem Tropftrichter ausgestattet war, wurde unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 9,35 g (0,025 mol) des in Beispiel 1 erhaltenen 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumsulfats in 15,9 g Methanol vorgelegt. Über den Tropftrichter wurde langsam eine Lösung von 17 g Natriumtetraphenylborat in 27,5 g Methanol zugetropft. Sofort nach Beginn der Zugabe bildete sich ein Niederschlag von Natriumsulfat. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 2 h bei 30 °C nachgerührt, abgekühlt und der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird mit

30 20 ml Methanol nachgewaschen. Die vereinigten Lösungen werden eingeengt, wobei ein weißer Feststoff ausfällt, der isoliert und getrocknet wird. Man erhielt 21,2 g (92 % der Theorie) 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtetraphenylborat.

Beispiel 6:

35

Herstellung von 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumtrimethylsilanolat

40 In einem 250 ml Rührkolben, der mit einem Tropftrichter ausgestattet war, wurde unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 40 g (0,125 mol) des in Beispiel 3 erhaltenen 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumsulfats in 40 g Methanol vorgelegt. Über den Tropftrichter wurde langsam eine Lösung von 28,12 g (0,25 mol) Natriumtrimethylsilanolat in 60,2 g Methanol zugetropft. Sofort nach Beginn der Zugabe bildete sich ein Niederschlag von Natriumsulfat. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 2 h bei 30 °C nachgerührt, abgekühlt und der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird mit 20 ml Methanol nachgewaschen. Die vereinigten Lösungen werden einge-

dampft, wobei ein öliges Produkt resultiert, das getrocknet wird. Man erhielt 29,8 g (58,7 % der Theorie) 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumtrimethylsilanolat.

Beispiel 7:

5 Herstellung von 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumacetat

In einem 500 ml Rührkolben, der mit einem Tropftrichter ausgestattet war, wurde unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 60,18 g (0,16 mol) des in Beispiel 1 erhaltenen 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumsulfats in 56 g Methanol vorgelegt. Über den Tropftrichter wurde innerhalb von einer Stunde eine Lösung von 26,24 g Natriumacetat in 183 g Methanol zugetropft. Sofort nach Beginn der Zugabe bildete sich ein Niederschlag von Natriumsulfat. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 2 h bei 30 °C nachgerührt, abgekühlt und der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird mit 20 ml Methanol nachgewaschen. Die vereinigten Lösungen werden eingeeengt, wobei eine hellgelbe Flüssigkeit zurückbleibt, die im Vakuum getrocknet wird. Man erhielt 53,9 g (85 % der Theorie) 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumacetat.

Beispiel 8:

20 Herstellung von 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumacetat

149,8 g (0,72 mol) 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumhydrogensulfat werden in 600 ml Wasser gelöst und anschließend 226,8 g (0,72 mol) Ba(OH)₂ (Octahydrat) innerhalb von 30 Minuten portionsweise zugegeben. Die Temperatur wird auf 60 °C erhöht und das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Man lässt über Nacht abkühlen und filtriert das ausgefallene BaSO₄ über Celite als Filtrierhilfsmittel ab. Nach Zugabe von 43,5 g (0,72 mol) Eisessig wird das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Öl mit Essigsäureethylester extrahiert. Zur Entfernung von Wasserresten wird das Öl mit n-Butanol versetzt und dieses anschließend im Vakuum abdestilliert. Es werden 108,3 g (0,636 mol) 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumacetat erhalten (Ausbeute: 88 % bezogen auf 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumhydrogensulfat). Der Chloridgehalt beträgt 4 ppm.

Beispiel 9:

35 Herstellung von 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumacetat

226,8 g (0,72 mol) Ba(OH)₂ (Octahydrat) werden in 600 g Wasser suspendiert. Man heizt auf 80 °C auf, wobei das Bariumsalz schmilzt und als wässrige Emulsion vorliegt. In diese Emulsion tropft man 149,8 g (0,72 mol) 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumhydrogensulfat, wobei die Temperatur auf 100 °C ansteigt. Trotz des dabei ausfallenden Bariumsulfats bleibt die Suspension gut rührbar. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden bei 80 °C gerührt, abgekühlt und das ausgefallene BaSO₄ über Celite als Filtrierhilfsmittel abfiltriert. Nach Zugabe von 43,5 g (0,72 mol) Eisessig wird das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Öl mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach Trocknen im Vakuum werden 113,3 g (0,67 mol) 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumacetat erhalten (Ausbeute: 92 %). Der Chloridgehalt beträgt 4 ppm.

Beispiel 10:

Herstellung von 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumdihydrogenphosphat

- 5 208 g (1,0 mol) 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumhydrogensulfat werden in 600 ml Wasser gelöst und anschließend 315,3 g (1,0 mol) Ba(OH)₂ (Octahydrat) innerhalb von 30 Minuten portionsweise zugegeben. Die Temperatur wird auf 60 °C erhöht und das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Man lässt über Nacht abkühlen und filtriert das ausgefallene BaSO₄ über Celite als Filtrierhilfsmittel ab. Nach Zugabe
10 von 115,3 g (1,0 mol) 85%iger Phosphorsäure wird das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält einen weißen Feststoff (202,8 g, 0,975 mol) mit einem Schmelzpunkt von 140 °C (Ausbeute: 98 % bezogen auf 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumhydrogensulfat). Der Chloridgehalt beträgt 4 ppm.

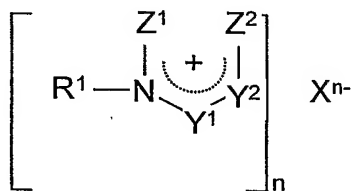
15 Beispiel 11:

Herstellung von 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumdihydrogenborat

- 631 g (2,0 mol) Ba(OH)₂ (Octahydrat) und 123,6 g (2,0 mol) Borsäure werden bei 60 °C in 500 ml Wasser suspendiert. In diese Mischung tropft man innerhalb von 60 Minuten
20 208 g (1,0 mol) 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumhydrogensulfat. Nach Zugabe von weiteren 500 ml Wasser wird das ausgefallene BaSO₄ über Celite als Filtrierhilfsmittel abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Nach Zugabe von n-Butanol wird das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt und nach Trocknen im Vakuum werden 247,2 g (1,44 mol) 1-Methyl-3-ethyl-imidazoliumdihydrogenborat erhalten (Ausbeute: 72 %,
25 Schmelzpunkt: 40 °C).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer ionischen Verbindung, die wenigstens ein Kation mit einem quaternären sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom umfasst, bei dem man
- 5 a) eine Verbindung, die ein doppelt gebundenes Stickstoffatom enthält, mit einem Dialkylsulfat unter Einsatz beider Alkylgruppen des Dialkylsulfats umsetzt, wobei eine ionische Verbindung mit Sulfatanionen erhalten wird, und
- 10 b) die in Schritt a) erhaltene ionische Verbindung gegebenenfalls einem Anionenaustausch unterzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei sich das Kation von Iminen, Diazenen, Amidinen, Amidoximen, Amidrazonen, Oximen, Sulfimiden, Guanidinen, Phosphiniminen oder Stickstoff-haltigen aromatischen Heterocyclen ableitet.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die erhaltene ionische Verbindung wenigstens ein Anion X^{n-} umfasst, worin n für eine ganze Zahl entsprechend der Wertigkeit des Anions steht und das ausgewählt ist unter SO_4^{2-} , HSO_4^- , NO_2^- , NO_3^- , CN^- , OCN^- , NCO^- , SCN^- , NCS^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $(H_2PO_4)^-$, $H_2PO_3^-$, HPO_3^{2-} , BO_3^{3-} , $(BO_2)_3^{3-}$, $[BF_4]^-$, $[BCl_4]^-$, $[B(C_6H_5)_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[AsF_6]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[AlBr_4]^-$, $[ZnCl_3]^-$, Dichlorocupraten(I) und (II), CO_3^{2-} , HCO_3^- , F^- , $(CF_3-SO_3)^-$, R'_3SiO^- , $(R'-SO_3)^-$ und $[(R'-SO_2)_2N]^-$, worin R' für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel II



(II)

30

worin

R^1 für C_1 - bis C_{10} -Alkyl steht,

35

Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Heteroatomen und heteroatomhaltigen Gruppe, die jeweils ein freies Elektronenpaar aufweisen, sowie Gruppen CR^2 , worin das Kohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert ist und R^2 für Wasserstoff oder einen Organylrest steht,

21

Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander für einfach oder doppelt gebundene Organylreste stehen, wobei Z^1 und Z^2 auch gemeinsam für eine verbrückende Gruppe mit 2 bis 5 Atomen zwischen den flankierenden Bindungen stehen können,

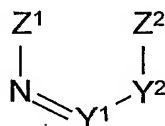
X^{n-} für ein Anion steht, das vorzugsweise von Cl^- , Br^- , I^- und Monoalkylsulfat verschieden ist, und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht,

wobei die Gruppe $NR^1-Y^1-Y^2$ und gegebenenfalls zusätzlich Z^1 und/oder Z^2 Teil eines delokalisierten π -Elektronensystems sind,

bei dem man

a) eine Verbindung der allgemeinen Formel II.1



(II.1)

worin Y^1 , Y^2 , Z^1 und Z^2 die angegebenen Bedeutungen besitzen, mit einem Dialkylsulfat $(R^1)_2SO_4$, worin R^1 für C_1 - bis C_{10} -Alkyl steht, bei erhöhter Temperatur und unter Einsatz beider Alkylgruppen des Dialkylsulfats zu einer Verbindung der Formel II umsetzt, worin X^{n-} für ein Sulfatanion steht, und

b) gegebenenfalls das Sulfatanion gegen ein davon verschiedenes Anion austauscht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei Formeln II und II.1 die Gruppen Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter O, S, CR^2 , NR^3 oder PR^4 , worin R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^a$, COO^-M^+ , SO_3R^a , $SO_3^-M^+$, Sulfonamid, NE^1E^2 , $(NE^1E^2E^3)^+A^-$, OR^a , SR^a , $(CHR^bCH_2O)_yR^a$, $(CH_2O)_yR^a$, $(CH_2CH_2NE^1)_yR^a$, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Halogen, Nitro, Acyl oder Cyano stehen, wobei

R^a jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl bedeuten,

22

E^1 , E^2 , E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl bedeuten,

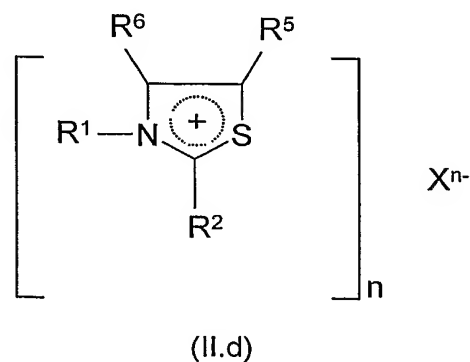
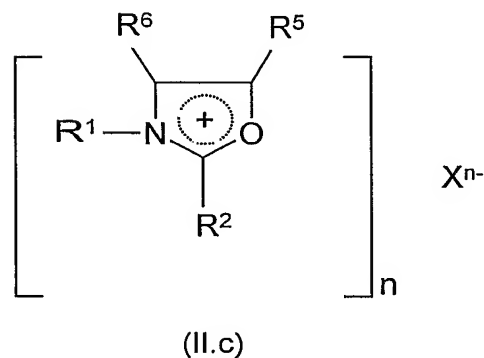
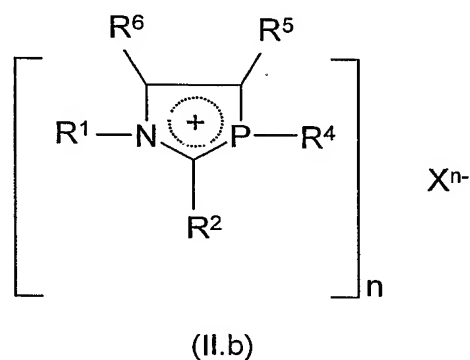
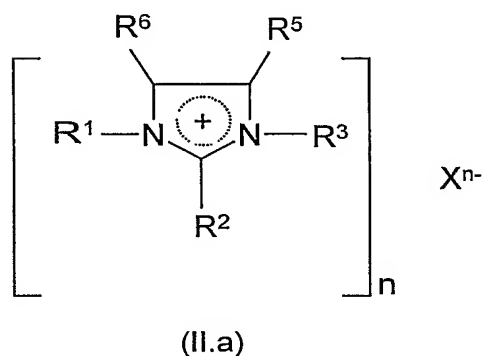
R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

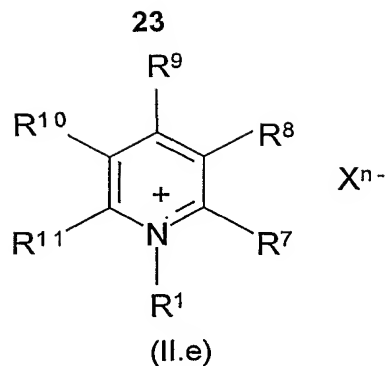
M^+ für ein Kationäquivalent steht,

A^- für ein Anionäquivalent steht und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 250 steht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei Z^1 und Z^2 gemeinsam für eine verbrückende Gruppe stehen mit zwei bis drei Atomen zwischen den flankierenden Bindungen, die ausgewählt sind unter gegebenenfalls substituierten Heteroatomen und sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, wobei die verbrückende Gruppe gemeinsam mit der Gruppe $NR^1-Y^1-Y^2$ ein delokalisiertes π -Elektronensystem bildet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei die Verbindung der Formel II ausgewählt ist unter Verbindungen der Formel II.a bis II.e





worin

5

X^{n-} für ein Anion steht, das vorzugsweise von Cl^- , Br^- , I^- und Monoalkylsulfat verschieden ist, und,

10

n für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht,

R^1 für C_1 - bis C_{10} -Alkyl steht, und

15

$R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ und R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^a$, COO^-M^+ , SO_3R^a , $SO_3^-M^+$, Sulfonamid, NE^1E^2 , $(NE^1E^2E^3)^+A^-$, OR^a , SR^a , $(CHR^bCH_2O)_yR^a$, $(CH_2O)_yR^a$, $(CH_2CH_2NE^1)_yR^a$, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Halogen, Nitro, Acyl oder Cyano stehen, wobei

20

R^a jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl bedeuten,

25

E^1, E^2, E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl bedeuten,

R^b für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

30

A^- für ein Anionäquivalent steht und

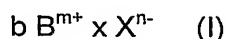
y für eine ganze Zahl von 1 bis 250 steht.

35

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Umsetzung in Schritt a) bei einer Temperatur wenigstens $60^\circ C$, bevorzugt wenigstens $80^\circ C$, insbesondere im Bereich von 100 bis $220^\circ C$ erfolgt.

24

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Molmengenverhältnis von der Verbindung, die ein doppelt gebundenes Stickstoffatom enthält, zu dem Dialkylsulfat wenigstens 2 : 1 beträgt.
- 5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Umsetzung in Schritt a) in einem organischen Lösungsmittel, in Wasser oder in einer Mischung davon durchgeführt wird.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das Lösungsmittel mindestens 30 Vol.-% Wasser umfasst.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Umsetzung in Schritt a) in Gegenwart eines Inertgases erfolgt.
- 15 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Dialkylsulfat unter Dimethylsulfat und Diethylsulfat ausgewählt ist.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verfahrensschritte a) und b) in Abwesenheit von Halogenidionen durchgeführt werden.
- 20 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Austausch des Sulfatanions in Schritt b) durch Umprotonierung mit H_2SO_4 , Umsetzung mit einem Metallsalz, Ionenaustauschchromatographie oder eine Kombination davon erfolgt.
- 25 16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Umsetzung mit dem Metallsalz in einem Lösungsmittel durchgeführt wird, aus dem ein aus dem Metall des Metallsalzes und dem Sulfatanion gebildetes Metallsulfat auskristallisiert.
- 30 17. Halogenidfreies und monoalkylsulfatfreies Salz der allgemeinen Formel I



worin

35

B^{m+} für ein m-wertiges Kation mit wenigstens einem quaternären sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom steht,

X^{n-} für ein n-wertiges Anion steht, das von

40

b und x für ganze Zahlen ≥ 1 stehen, mit der Maßgabe, dass $(b \text{ mal } m) = (x \text{ mal } n)$ ist

18. Verwendung eines Salzes, wie in Anspruch 17 definiert, als Zwischenprodukt zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten sowie als und zur Herstellung von Komponenten für pharmazeutische Zubereitungen.